

2.3. Les gaz parfaits.

Sommaire.

1. L'échelle de température des gaz parfaits.
2. Expériences de détente d'un gaz dans le vide.
3. La détente de Joule-Thomson.
4. La loi de Joule pour l'énergie interne.
5. Propriétés des gaz parfaits.

Résumé.

Annexe 1. Expériences de détente de gaz dans le vide par Gay-Lussac (1806).

Annexe 2. Mémoire de Joule sur la détente de l'air dans le vide (1845).

Annexe 3. La détente de Joule-Thomson et ses conséquences.

Annexe 4. Les propriétés des gaz parfaits.

1. L'échelle de température des gaz parfaits.

Une échelle de température est définie par la dilatation d'un corps (le mercure, l'air, etc) entre deux points de température réputés fixes auxquels sont attribués des nombres arbitraires. Cela permet d'établir une correspondance linéaire entre la dilatation du corps lorsqu'il est porté à une température intermédiaire entre les deux points fixes et un nombre dans l'intervalle numérique retenu. L'échelle la plus répandue est l'échelle centigrade: on attribue les nombres 0 et 100 respectivement à la glace fondante et l'eau bouillante sous la pression atmosphérique.

Donc, les températures mesurées par une telle échelle (centigrade ou non) ne sont pas indépendantes du corps utilisé pour le thermomètre. Dans la pratique, elles diffèrent peu, mais la théorie réclamerait une échelle indépendante de tout corps. Or, les lois des gaz telles qu'on pensait les connaître au début du XIX^{ème} siècle offraient une possibilité d'établir une échelle de température assez universelle puisque les gaz semblaient jouir d'un coefficient de dilatation thermique identique.

Rappelons qu'au début du XIX^{ème} siècle, on pensait que les gaz obéissaient à une loi d'état reliant la pression p , le volume massique v et la température t qui prenait la forme

$$(1) \quad pv = p_0 v_0 (1 + at) = p_0 v_0 a (t + 1/a) = r (t + 1/a) \quad \text{avec } r = a p_0 v_0.$$

La caractéristique de cette loi d'état est que a est une constante universelle (proche de $1/273$). p_0 est la pression atmosphérique (elle aussi une constante universelle) et v_0 est le volume massique du gaz considéré à la température de la glace fondante et sous la pression atmosphérique. Le coefficient r est donc une grandeur caractéristique propre au gaz considéré par l'intermédiaire de son volume massique v_0 . C'est le coefficient universel a qui indique que tous les gaz subissent la même dilatation d'environ $373/273$ lorsqu'ils sont échauffés de 0°C à 100°C .

Donc, l'idée d'adopter une échelle thermométrique basée sur l'air ou n'importe quel autre gaz s'est imposée naturellement. Bien qu'elle écarte les liquides ou les solides (ou les vapeurs, gaz proches du point de liquéfaction), elle marquait un progrès indéniable dans la voie de l'universalité. Mais dans les années 1840, avec la progression des méthodes de mesure, on s'est rendu compte que les différents gaz s'écartaient tous plus ou moins de ces lois idéales. Néanmoins, le comportement des gaz montrait qu'ils se rapprochaient de ces lois aux basses pressions: ces lois conservaient donc leur caractère universel en tant que lois limites lorsque la pression tend vers zéro. L'explication mécaniste intuitive était que les écarts des gaz réels avec l'état parfait étaient dus aux interactions des molécules entre elles, lesquelles disparaissaient à basse pression.

Désormais, on pouvait adopter le principe que la loi d'état (1) était une loi limite pour tout gaz dans des conditions où sa pression tendait vers 0. Cette loi d'état définit complètement une échelle de température qu'on appelle l'échelle de température des gaz parfaits. Il s'agit évidemment d'une échelle théorique qu'il est impossible de mettre en œuvre en pratique. Mais on peut d'en approcher avec un thermomètre à air à la pression atmosphérique.

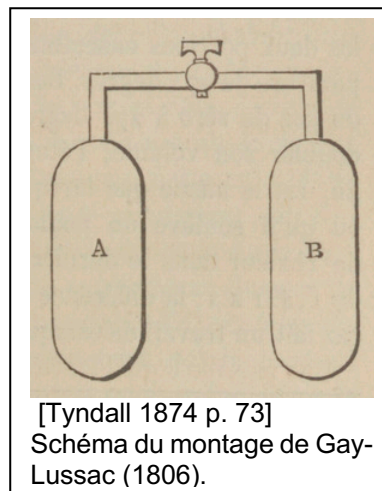
La définition immédiate en $^\circ\text{C}$ est l'échelle centigrade où on attribue les valeurs 0 et 100 aux points fixes habituels. Mais la définition définitive est l'échelle absolue en $^\circ\text{K}$ obtenue par le changement $T = t + 1/a$, ce qui nous permet d'écrire la loi d'état (1) sous la forme

$$(2) \quad pv = rT$$

La valeur de $1/a$ est proche de 273. La température ne pouvant être négative, on fait apparaître la valeur du zéro absolu $t \sim -273^\circ\text{C}$ ou $T = 0^\circ\text{K}$.

2. Expériences de détente d'un gaz dans le vide.

Dès le tout début du XIX^{ème} siècle, on commençait à prendre conscience d'une propriété des gaz indépendante de la loi d'état. C'est Gay-Lussac, dans un mémoire lu en 1806 (détaillé en Annexe 1) qui fut le premier à faire une expérience de détente d'un gaz dans le vide⁽¹⁾. Son dispositif comprenait deux réservoirs de même volume au sein desquels la température pouvait être mesurée par un thermomètre à alcool. Les deux réservoirs communiquaient par un robinet. Au départ, robinet fermé, l'un des réservoirs était rempli d'un gaz à une pression donnée (une atmosphère ou moins) tandis que dans l'autre on avait fait le vide. Après ouverture du robinet, on notait dans chaque réservoir une légère variation de température, les deux variations étant à peu près égales en valeur absolue, mais de sens inverse: diminution pour le réservoir initialement rempli, augmentation pour le réservoir initialement vide. Dans la mesure où les thermomètres dont disposait Gay-Lussac avaient une inertie thermique importante, l'équilibre thermique ne pouvait pas être atteint avant que des échanges de chaleur avec l'extérieur n'aient eu lieu. Néanmoins, on pouvait émettre l'hypothèse que, les deux réservoirs contenant à peu près la même masse de gaz, si l'équilibre thermique avait été atteint sans perte thermique, la température finale serait égale à la température initiale.



Joule reprit l'expérience⁽²⁾ en 1845 (analyse de son mémoire en Annexe 2), cette fois-ci en plongeant l'ensemble de deux récipients aux parois rigides dans un calorimètre rempli d'eau, le tout à l'abri des échanges thermiques avec l'environnement. L'un des récipients était initialement rempli d'air comprimé à une vingtaine d'atmosphères tandis qu'on a fait le vide dans l'autre. Il constata que la détente du gaz ne faisait pas varier la température du calorimètre.

Pour mieux analyser les phénomènes, Joule refit une expérience similaire, mais cette fois-ci en plongeant chacun des réservoirs dans un calorimètre particulier. Là, il constata que le réservoir qui s'est vidé accusait un léger refroidissement tandis que celui qui a reçu le jet d'air subissait un léger échauffement, les deux échanges de chaleur se compensant mutuellement.

Toutes ces expériences allaient dans le sens de l'hypothèse qu'une transformation violente d'une masse de gaz, dans la mesure où elle s'effectuait sous isolation mécanique et thermique, ne modifiait pas la température du gaz. Joule conclut son article en affirmant que ces mesures ne sauraient s'expliquer si la chaleur est une substance, mais au contraire justifient l'idée que la chaleur est un état du mouvement entre les particules constituant le gaz.

Néanmoins, ces mesures obtenues n'étaient pas à l'abri de critiques, notamment parce que la capacité calorifique du gaz était petite devant celle de l'eau du calorimètre. De plus, malgré les précautions prises en matière d'isolation, des fuites thermiques ne manquaient pas de se produire du fait du temps assez long pour obtenir le retour à l'équilibre thermique.

L'expérience fut perfectionnée par Hirn en 1865⁽³⁾. Son dispositif est basé sur le fait que l'équilibre mécanique survient quasi immédiatement après la détente: la pression reste alors constante tandis que l'équilibre thermique met plus de temps à s'établir. Le procédé consiste alors à mesurer la pression, homogène dans l'ensemble de deux enceintes, contrairement à ses prédécesseurs qui mesuraient une température dans chacune des deux enceintes alors que l'équilibre thermique n'était pas atteint. Avec des mesures bien plus précises que ses prédécesseurs, il put mettre en évidence qu'au cours d'une détente dans le vide, les gaz réels subissaient un léger refroidissement.

3. La détente de Joule-Thomson.

Un peu plus tard, (1853 et 1854) Thomson et Joule ont expérimenté un nouveau type de détente (dite de Joule-Thomson, voir détails en Annexe 3): cette fois-ci, les deux réservoirs sont initialement portés chacun à une pression différente (respectivement p_1 et p_2). Lorsque le gaz du premier réservoir se détend dans le second, le gaz traverse lentement un bouchon de coton qui ralentit sa progression. Il atteint rapidement un état d'écoulement stationnaire tandis que des pistons maintiennent les pressions constantes, celle en aval étant inférieure à celle en amont. Le réservoir aval est plongé dans un calorimètre qui mesure sa température. Comme pour les expériences précédentes, des précautions sont prises pour que les fuites thermiques à travers les enceintes soient le plus limitées. Les expérimentateurs ont constaté pour de l'air, du gaz carbonique et de l'hydrogène un très faible abaissement de la température du second réservoir par rapport au premier.

4. La loi de Joule pour l'énergie interne.

Lorsque Joule reprit l'expérience de Gay-Lussac de détente dans le vide, il disposait, contrairement à son prédécesseur du principe d'équivalence nouvellement établi, ce qui lui procurait un outil d'analyse précieux. En effet, les réservoirs se vidant l'un dans l'autre étaient supposés indéformables, et donc la masse gazeuse ne reçoit ni ne fournit du travail. Dans la première expérience (calorimètre unique), la température finale est peu différente de la température initiale. Dans la seconde expérience (calorimètre séparé pour chacun des ballons), il y a perte de chaleur pour l'un et gain pour l'autre, les deux valeurs se compensant à peu près. Le bilan en échange de chaleur est donc nul en première approximation. Le principe d'équivalence, dont on pouvait se prévaloir dans les années 1850 impliquait une variation à peu près nulle de l'énergie interne du gaz au cours de cette transformation hautement irréversible. Or, l'observation expérimentale montrait que la température, une fois l'équilibre atteint, n'avait quasiment pas varié. Cette situation révélait l'existence de deux états très différents d'un corps gazeux avec même température et même énergie interne. Or, dans un système où l'état est défini par deux des trois variables température, volume, pression (reliées par la loi d'état), ces expériences montrent que l'énergie interne dépend de la température mais pas du volume. C'est ce qu'on appellera la loi de Joule.

La détente de Joule-Thomson conduit à une conséquence théorique similaire. Dans ce cas, le corps gazeux reçoit du travail du piston à la pression supérieure p_1 et en fournit au piston à la pression inférieure p_2 . Le bilan du travail reçu est donc $W = p_1 S L_1 - p_2 S L_2$. En termes de variation de volume, le corps perd le volume $V_1 = S L_1$ d'un côté et en gagne $V_2 = S L_2$ de l'autre. On a donc

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Puisque le gaz ne subit pas d'autres actions mécaniques (parois rigides) et qu'il est isolé thermiquement, son énergie interne augmente du travail reçu. Les expériences de Joule et Thomson ont montré un très léger refroidissement, mais si on considère un gaz pour lequel il n'y a pas de variation de température, alors on a

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Mais si le gaz suit l'équation d'état des gaz parfaits et que la température n'a pas varié, on a

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Donc l'énergie interne est demeurée constante et est donc une fonction de la température.

De plus, on savait depuis une ou deux décennies que le comportement des gaz réels s'écartait quelque peu de celui des gaz parfaits sauf à basse pression où l'influence des chocs entre molécules était mineure. D'où l'idée qu'une loi d'énergie interne ne dépendant que de la température pouvait relever d'un comportement limite s'appliquant à un gaz théorique caractérisé par l'absence d'interactions entre ses molécules. Sans nier les difficultés expérimentales auxquelles furent confrontés Joule et Thomson et les erreurs qui entachèrent leurs premiers résultats, on pouvait tout-à-fait admettre que la loi de constance de l'énergie interne au cours d'une transformation sans échange calorifique et mécanique relevait tout comme la loi d'état des gaz parfaits d'un comportement limite d'un gaz théorique où les interactions moléculaires seraient totalement absentes.

On aboutit finalement à la définition complète d'un gaz parfait: c'est un gaz qui obéit à la fois à la loi d'état (1) et à la loi de Joule (énergie interne fonction de la température).

Plus tard, le groupement $H = U + pv$ prendra le nom d'enthalpie. Pour un gaz parfait, la loi d'état et la loi de Joule impliquent que l'enthalpie est elle aussi une fonction de la température: c'est ce qu'on appellera parfois la deuxième équation de Joule.

5. Propriétés des gaz parfaits.

Les gaz parfaits sont donc des corps fluides obéissant aux deux lois suivantes

- loi d'état $p v = r T$
- loi de Joule $U = U(T)$

où T est la température de l'échelle des gaz parfaits. Ces deux lois permettent des développements mathématiques détaillés dans l'Annexe 5 aboutissant diverses propriétés essentielles.

1. Pour une transformation élémentaire réversible $[T, p, v] \Rightarrow [T+dT, p+dp, v+dv]$

- expression du travail reçu élémentaire $\delta W = - p dv$

(la seule action mécanique considérée est celle des forces de pression.)

- expression de la chaleur reçue élémentaire $\delta Q = C_v dT + p dv = C_p dT - v dp$

(les coefficients C_v et C_p sont les chaleurs massiques respectivement à volume constant et à pression constante. Ils sont des fonctions de la température T .)

- expression de la variation élémentaire de l'énergie interne $dU = C_v dT$

2. Relation entre les chaleurs massiques

$$C_p - C_v = r$$

(c'est la relation de Mayer: bien que dépendantes de la température dans le cas général, leur différence est la constante r)

3. Pour une transformation finie réversible $[T_1, p_1, v_1] \Rightarrow [T_2, p_2, v_2]$. On pose $\gamma = C_p/C_v$.

- Le rapport v_2/v_1 est une fonction de T_1 et de T_2 . Dans le cas où γ est constant, on a

$$v_2/v_1 = (T_2/T_1)^{1/(\gamma-1)}$$

- Le rapport p_2/p_1 est une fonction de T_1 et de T_2 . Dans le cas où γ est constant, on a

$$p_2/p_1 = (T_2/T_1)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

Résumé.

1. La loi d'état d'un gaz relie sa pression p , son volume massique v et sa température t . Si la température est exprimée dans une échelle centigrade (entre la glace fondante et l'eau bouillante à la pression atmosphérique), la loi d'état tend pour tous les gaz vers la forme $p v = r (t + 1/a)$ lorsque la pression tend vers 0. a est une constante universelle proche de $1/273$ et r est une constante pour un gaz donné. L'échelle de température absolue est $T = t + 1/a \sim t + 273$.

2. Gay-Lussac (1806) puis Joule (1845) ont expérimenté une détente où un gaz comprimé fait irruption dans une enceinte où on a fait préalablement le vide. Les parois sont rigides et toutes les précautions sont prises pour limiter au maximum les pertes thermiques. Lorsqu'on attend que le gaz ait retrouvé sa stabilité, on constate que sa température finale reste très proche de celle qu'il avait initialement.

3. Joule et Thomson (1853-1854) ont mis au point un dispositif de détente lente d'un gaz qui passe d'une pression à une autre plus basse. Les pertes thermiques sont limitées au maximum et la seule action mécanique à laquelle est soumise le gaz est le travail des pistons chargés de maintenir les pressions constantes. On constate une faible diminution de la température.

4. Par définition, un gaz parfait est un corps qui suit l'équation d'état des gaz parfaits $p v = r T$ et la loi de Joule $U = U(T)$.

5. On montre que pour un gaz parfait les chaleurs massiques à pression constante C_p et à volume constant C_v sont des fonctions uniquement de la température et que leur différence est constante et égale à la constante du gaz parfait r : c'est la relation de Mayer. On montre aussi que si un gaz parfait subit une transformation adiabatique finie, le rapport des volumes extrêmes ou celui des pressions extrêmes sont des fonctions des deux températures extrêmes.

Annexe 1. Expériences de détente de gaz dans le vide par Gay-Lussac (1806).

Le mémoire de Gay-Lussac lu à l'institut en septembre 1806 est consacré à des expériences de détente de divers gaz dans le vide (Société d'Arcueil-Cachan année 1807 (p.180-203). Son montage (p.183) se compose de deux ballons de 12 litres comportant chacun deux tubulures, l'une munie d'un robinet, l'autre s'adaptant à un thermomètre. Gay-Lussac préfère utiliser des thermomètres à alcool plutôt que des thermomètres à air plus précis dans leur principe mais difficile d'utilisation. Il y a aussi un baromètre dans chaque ballon.

Dans les expériences, l'un des ballons (n°1) est rempli d'un gaz tandis qu'on a fait le vide dans l'autre (n°2). On établit la communication entre les robinets par un tube de plomb. En ouvrant les robinets, le gaz se précipite dans le ballon vide jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli de part et d'autre.

Gay-Lussac teste d'abord l'air atmosphérique avec trois pressions initiales dans le ballon n°1 (une atmosphère, une moitié d'atmosphère, un quart d'atmosphère). Puis il teste trois autres gaz (hydrogène, gaz carbonique, oxygène) avec deux pressions (une atmosphère et une moitié d'atmosphère).

Volant limiter l'écoulement du gaz dans le ballon vide à une durée identique pour chacun des gaz testés(environ onze secondes), l'expérimentateur doit adapter l'ouverture des robinets pour chaque gaz, compte tenu de leurs densités différentes.

DENSITÉ DE L'AIR exprimée par le baromètre.	FROID PRODUIT dans le ballon n°. 1.	Chaleur produite dans le ballon n°. 2.
0 ^m ,76. . .	0°,61. . .	0°,58
0 ^m ,38. . .	0°,34. . .	0°,34
0 ^m ,19. . .	0°,20. . .	0°,20

[Gay-Lussac 1806 p. 188]

DENSITÉ du gaz hydrogène exprimée par le baromètre.	FROID PRODUIT dans le ballon n°. 1.	Chaleur produite dans le ballon n°. 2.
0 ^m ,76. . .	0°,92. . .	0°,77
0 ^m ,38. . .	0°,54. . .	0°,54

[Gay-Lussac 1806 p.195]

DENSITÉ DU GAZ acide carbonique exprimée par le baromètre.	FROID PRODUIT dans le ballon n°. 1.	Chaleur produite dans le ballon n°. 2.
0 ^m ,76. . .	0°,56. . .	0°,50
0 ^m ,38. . .	0°,30. . .	0°,31

[Gay-Lussac 1806 p.199]

DENSITÉ du gaz oxygène exprimée par le baromètre.	FROID PRODUIT dans le ballon n°. 1.	Chaleur produite dans le ballon n°. 2.
0 ^m ,76. . .	0°,58. . .	0°,56
0 ^m ,38. . .	0°,31. . .	0°,32

[Gay-Lussac 1806 p.199]

Une fois l'équilibre atteint, les deux ballons sont à la même pression, on mesure les températures dans les deux ballons. On constate que les températures diffèrent peu ou pas du tout de la température initiale. De plus, lorsqu'il y a un écart, il est négatif dans le ballon n°1 (refroidissement) et identique en valeur absolue mais positif (réchauffement) dans le ballon n°2.

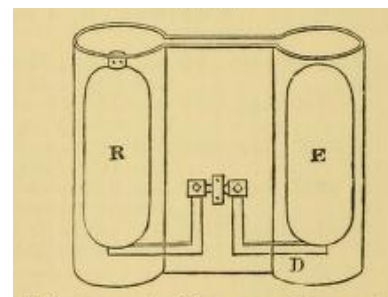
Annexe 2. Mémoire de Joule sur la détente de l'air dans le vide (1845).

Dans ce mémoire de lecture un peu difficile (publié dans les *Scientific Papers* de 1887 p.172-189), Joule présente diverses expériences réalisées avec un dispositif comprenant deux récipients reliés par un robinet. Au départ, l'un (R) est rempli d'air comprimé (par exemple 22 atmosphères) tandis que dans l'autre (E), on a fait le vide. Les récipients sont en matériau rigide et sont immergés dans un bain d'eau qui fait office de calorimètre. On a pris toutes les précautions pour que l'ensemble soit isolé thermiquement de son environnement. Le but est d'ouvrir le robinet pour que l'air comprimé jaillisse dans le récipient vide et d'attendre que le repos se rétablisse lorsque l'air s'est partagé entre les deux récipients. On mesure alors les écarts entre la température finale de l'eau et la température initiale.

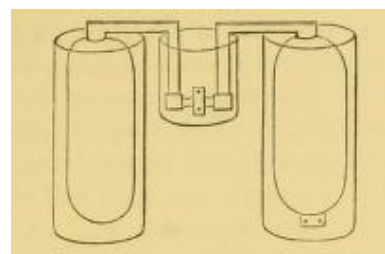
Dans une première série d'expériences (p.180-182), les deux récipients sont immergés dans un bain d'eau dont on mesure la température avant la détente et après le retour à l'équilibre des pressions. Les résultats montrent que l'opération n'a engendré quasiment aucune différence de température.

Afin de mieux mesurer les températures, Joule a modifié son appareillage (p.183-184) de façon à ce que chacun des deux récipients soit immergé dans un bain d'eau séparé. Ainsi, on obtient une mesure de température pour chaque récipient. On constate alors que le récipient initialement plein a subi un refroidissement de $2^{\circ}36$ tandis que celui initialement vide a subi un échauffement de $2^{\circ}38$. On retrouve donc un bilan global où la température de l'air est restée quasiment constante.

En conclusion, ces expériences montrent que la transformation rapide et violente que subit la masse d'air au cours de la détente laisse sa température inchangée. Or, cette masse d'air n'a échangé avec le milieu extérieur ni chaleur (bilan nul) et ni travail (parois rigides). Joule dit que "*ces résultats sont inexplicables si la chaleur est une substance*" (p.185). En revanche, ils peuvent être "*déduits a priori d'une théorie dans laquelle la chaleur est vue comme un état du mouvement entre les particules constituant les corps*" (p.186).



[Joule 1845 p. 180]
Montage de Joule (avec calorimètre unique (1845)).



[Joule 1845 p. 183]
Montage de Joule (avec calorimètres séparés (1845)).

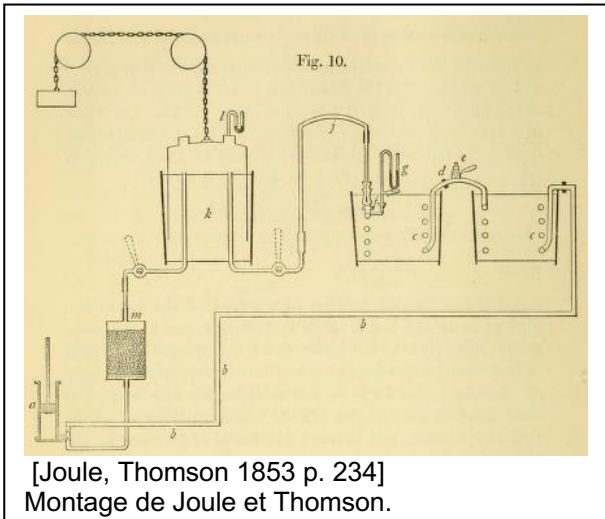
Annexe 3. La détente de Joule-Thomson et ses conséquences.

Entre juin 1853 et juin 1854, Joule et Thomson ont livré quelques publications concernant des expériences qu'ils ont réalisées sur la détente d'un gaz soumis à une chute de pression. On trouve une analyse détaillée (en français) de leurs travaux dans les *Annales de Chimie et Physique* 1862 tome LXV série 3 p.244-254.

Leur dispositif comporte deux récipients portés aux pressions respectives p_1 et p_2 ($p_1 > p_2$) séparés l'un de l'autre par un long serpentín. Le but est de maintenir par un jeu de pompes ou de pistons ces pressions à des valeurs constantes lorsqu'on ouvre la communication entre les deux récipients et que le gaz sous la pression la plus forte se précipite dans le récipient à pression plus faible. Des thermomètres permettaient d'accéder aux mesures de température du gaz en amont et en aval de la détente.

Les premiers mémoires relatent les difficultés techniques auxquelles ont dû faire face les deux physiciens. En particulier, on notait un fort échauffement du gaz là où il frottait sur les parois et un refroidissement notable là où il se dilatait. De plus des oscillations durables empêchaient de conserver la constance des pressions. La solution adoptée pour régler tous ces problèmes fut l'introduction dans le serpentín d'un bouchon poreux de coton ou autre qui leur permit de s'assurer pendant un temps assez long d'un débit à peu près stationnaire du gaz transitant entre les deux récipients.

Des mesures de température fiables purent alors être présentées. Joule et Thomson ont expérimenté trois gaz. D'abord l'air (asséché) où ils ont mis en évidence un léger refroidissement après la détente. Puis le gaz carbonique où le refroidissement est plus important que pour l'air. Enfin l'hydrogène pour lequel le refroidissement est beaucoup plus léger que pour l'air.



On peut schématiser le bilan du travail fourni au gaz en isolant par la pensée une portion du gaz située pour partie dans le récipient amont et pour partie dans le récipient aval, englobant donc la partie traversant le bouchon poreux. On isole aussi une durée de la détente suffisamment limitée pour que la portion de gaz considérée reste toujours de part et d'autre du bouchon. Sous couvert de l'hypothèse d'une parfaite rigidité des parois, le seul travail échangé résulte de l'action des pistons chargés de maintenir la constance des pressions. Le piston amont (surface S_1) se déplaçant d'une longueur L_1 fournit au gaz le travail

$$W_1 = p_1 S_1 L_1$$

tandis que le piston aval (surface S_2) reculant d'une longueur L_2 reçoit du gaz le travail

$$W_2 = p_2 S_2 L_2$$

Si on raisonne sur le volume perdu ($V_1 = S_1 L_1$) ou gagné ($V_2 = S_2 L_2$), on obtient l'expression du travail reçu par le gaz durant

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Annexe 4. Les propriétés des gaz parfaits.

D'une façon générale, l'état d'un corps fluide soumis aux seules forces de pression est décrit par sa température t , sa pression p et son volume massique v . Ces trois grandeurs ne sont pas indépendantes car reliées par une relation dite équation d'état, l'une étant fonction des deux autres. Cette loi d'état est donnée par l'expérience. On exprimera la température, qu'on désignera par T , dans l'échelle absolue des gaz parfaits. On peut donc décrire l'état du corps par l'un ou l'autre des jeux $[T, v]$, $[T, p]$ ou $[p, v]$.

Pour une transformation réversible élémentaire, le travail élémentaire reçu par le corps (les seules forces considérées ici sont les forces de pression)

$$(1) \quad \delta W = -p \, dv$$

et la chaleur élémentaire reçue par le corps est peut prendre les deux formes équivalentes selon

$$(2) \quad \delta Q = C_v \, dT + l \, dv = C_p \, dT + h \, dp$$

C_v est appelé la chaleur massique à volume constant et C_p le chaleur massique à pression constante. Ces chaleurs massiques ainsi que les coefficients l et h sont connus par des mesures expérimentales et dépendent généralement de l'état du fluide.

L'expression du principe d'équivalence pour une transformation élémentaire donne la variation de l'énergie interne U :

$$(3) \quad dU = \delta W + \delta Q$$

L'étude des fluides ne est loin de recouvrir tous les problèmes relevant de la thermodynamique, mais les gaz parfaits sont des fluides particuliers dont les deux caractéristiques sont les suivantes.

- le produit $p v$ est proportionnel à la température T donnée par l'échelle absolue des gaz parfaits: c'est la loi d'état des gaz parfaits faisant intervenir un coefficient r spécifique au gaz parfait considéré

$$(4) \quad p v = r T$$

- l'énergie interne est une fonction de la température: c'est la loi de Joule

$$(5) \quad U = U(T)$$

En variables $[T, v]$, le principe d'équivalence (3) s'écrit

$$dU = C_v \, dT + (l - p) \, dv$$

mais la loi de Joule (5) implique que dU ne dépend que de dT , ce qui entraîne les relations

$$l = p$$

$$(6) \quad dU = C_v \, dT$$

$$(7) \quad \delta Q = C_v \, dT + p \, dv$$

La relation (6) implique aussi que la chaleur massique C_v est elle-même une fonction de la température T .

Plaçons-nous maintenant en variables $[T, p]$. Remarquons que la différentiation de (4) donne

$$(8) \quad p \, dv + v \, dp = r \, dT \qquad (8a) \quad dv/v + dp/p = dT/T$$

qui donne l'expression de δW en variables $[T, p]$

$$(9) \quad \delta W = v \, dp - r \, dT$$

d'où en utilisant (2) en variables $[T, p]$

$$dU = (C_p - r) \, dT + (v + h) \, dp$$

Là encore, la loi de Joule montre que dU ne dépend pas de p , d'où les deux résultats

$$h = -v$$

$$dU = (C_p - r) \, dT$$

$$(10) \quad \delta Q = C_p \, dT - v \, dp$$

Mais puisqu'on a déjà l'expression (6) pour dU , on en déduit la relation

$$(11) \quad C_p - C_v = r$$

Cette relation importante est connue comme la *relation de Mayer*. Bien que les deux chaleurs massiques sont a priori des fonctions de la température, la relation de Mayer exprime que leur différence est constante dans l'espace des états du gaz parfait considéré.

Examinons le cas d'une transformation réversible sans échange de chaleur (transformation adiabatique). Pour une transformation élémentaire, l'énergie interne est égale au travail fourni:

$$dU = - p dv$$

et donc d'après la forme (6), on a

$$C_v dT = - p dv$$

soit, en divisant par la loi d'état (4) $rT = pv$

$$C_v/r dT/T = dv/v$$

Si la transformation s'effectue entre les deux températures T_1 et T_2 , on obtient

$$\text{Log } (v_2/v_1) = 1/r \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT$$

Le terme C_v ne peut être enlevé du signe somme puisqu'il est dans le cas général dépendant de la température. Posons $f(T_1, T_2) = 1/r \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT$ et $g(T_1, T_2) = e^{f(T_1, T_2)}$. Il vient

$$(12) \quad v_2/v_1 = g(T_1, T_2) \quad \text{pour une transformation réversible adiabatique}$$

On peut donc énoncer le théorème suivant:

Pour un gaz parfait, le rapport du volume final au volume initial d'une transformation adiabatique réversible est une fonction des deux températures initiale et finale.

Ce rapport est donc indépendant des pressions initiale et finale de la transformation. Remarquons que dans le cas où C_v est constant, et donc de même $C_p = r + C_v$, (12) se réduit facilement à

$$v_2/v_1 = (T_2/T_1)^{1/(\gamma-1)} \quad \text{avec } \gamma = C_p/C_v$$

Reprenons le cas d'une transformation adiabatique en variables $[T, p]$. On a d'après (9)

$$\delta W = v dp - r dT$$

Mais pour une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$), on a $dU = \delta W$, et donc d'après (6)

$$C_v dT = v dp - r dT \Rightarrow (r + C_v) dT = v dp \Rightarrow C_p dT = v dp$$

Divisons cette relation par l'équation d'état des gaz parfaits $rT = pv$, il vient

$$C_p/r dT/T = dp/p$$

Un raisonnement identique à ce qui vient d'être fait pour les volumes montre que le rapport des pressions est une fonction des températures initiale et finale. Et de la même façon, dans le cas où les chaleurs massiques sont des constantes, on a

$$p_2/p_1 = (T_2/T_1)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

Bibliographie.

*) [Gay-Lussac 1806] **Louis-Joseph Gay-Lussac** *Premier essai pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité (...)* Société d'Arcueil-Cachan 1807 (p.180-203, lu le 15 septembre 1806).

*) [Joule 1845] **James Prescott Joule** *Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air* Scientific Papers vol.1 (1887) p.172-189.

Issu de Philosophical Magazine ser.3 (3mai 1845).

*) [Joule, Thomson 1853] **James Prescott Joule, William Thomson** *On The Thermal Effects of Fluids in Motion* Scientific Papers vol.1 (1887) p.231.

Ce sont des réimpressions de divers mémoires de 1853 et 1854 dont on trouve un résumé dans *Annales de Chimie et Physique* 1862 tome LXV série 3 p.244-254.

*) [Tyndall 1874] **John Tyndall** *La chaleur, mode de mouvement* (édition française 1874, traduction de la 4ème édition anglaise 1870).

*) [Moutier 1885] **Jules Moutier** *La thermodynamique et ses principales applications* (Gauthier-Villars 1885).

*) [Jamin 1886] **Jules Jamin** *Cours de physique de l'Ecole Polytechnique, tome 2 fascicule 3: Théorie mécanique de la chaleur* (Gauthier-Villars 1886).

*) [Bruhat 1962] **Georges Bruhat** *Thermodynamique* (5ème édition, Masson 1962).

Notes.

(1). Tyndall 1874 p.73-74. Bruhat 1962 p.161-162.

(2). Moutier 1885 p.119-123; Jamin 1886 p.33-34.

(3). Bruhat 1962 p.163-164.